

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-339333

(43) 公開日 平成5年(1993)12月21日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 18/08	N F S	8620-4 J		
C 0 8 L 75/04	N G J	8620-4 J		
D 0 6 M 15/568				
D 0 6 N 3/14	1 0 1	7141-4 F		

D 0 6 M 15/568
審査請求 未請求 請求項の数6 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平4-171815

(22) 出願日 平成4年(1992)6月5日

(71) 出願人 000002288

三洋化成工業株式会社

京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

(72) 発明者 田中 逸也

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内

(72) 発明者 倉貫 公保

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内

(72) 発明者 南井 晴美

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 ポリウレタン水性分散液組成物

(57) 【要約】

【目的】 水性で取扱い易く、且つ柔らかな触感風合いで色鮮やかな繊維処理品を与える、ポリウレタン樹脂を主体とする水系組成物の提供。

【構成】 活性水素化合物のエチレンオキサイド及びプロピレンオキサイドランダム水溶性付加物及び自己乳化型ポリウレタン水性分散液からなるポリウレタン水性分散液組成物。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 活性水素化合物 (a) のエチレンオキサイド及びプロピレンオキサイドランダム水溶性重付加物 (A) 及び自己乳化型ポリウレタン水性分散液 (B) からなるポリウレタン水性分散液組成物。

【請求項2】 (A) の分子量が200~1,000である請求項1記載の組成物。

【請求項3】 (A) の活性水素化合物 (a) が炭素数が4以下のアルコールまたはアミンである請求項1または2記載の組成物。

【請求項4】 (B) がイオン性基含有ポリウレタン水性分散液である請求項1~3何れか記載の組成物。

【請求項5】 (B) がカルボキシル基含有ポリウレタン水性分散液である請求項1~4何れか記載の組成物。

【請求項6】 (A) と (B) 中のポリウレタン樹脂分の重量比が70:30~30:70である請求項1~5何れか記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はポリウレタン水性分散液組成物に関するものである。更に詳しくは繊維処理用ポリウレタン水性分散液組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、ポリウレタン樹脂を主成分とする繊維処理用組成物としては、ポリウレタン分子内にイオン性基を導入し、乳化剤の存在下又は非存在下で自己乳化された水性組成物 (特公昭54-18718号公報、特公昭43-9076号公報)、あるいは、ポリウレタン分子内にポリオキシエチレン基を導入し、乳化剤の存在下又は非存在下で自己乳化された水性組成物 (特公昭47-908号公報、特開昭63-39911号公報) が知られている。また、ポリウレタン樹脂と活性水素化合物のアルキレンオキサイド重付加物からなる溶剤溶液組成物 (特開平3-237118号公報) が知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、ポリウレタン分子内にイオン性基を導入した水性組成物の場合は、ポリウレタン樹脂が硬いため、柔らかい風合いの繊維処理製品が得られず、ポリウレタン分子内にポリオキシエチレン基を導入した水性組成物の場合は、ポリウレタン樹脂が水で膨潤するため、耐水性が劣るという問題があった。また、溶剤溶液組成物の場合は、火気による危険性、悪臭等の取扱上の問題のほか、溶剤による繊維からの染料落ちや、ポリウレタン樹脂の不透明感のため、色鮮やかな繊維処理製品が得られないという問題があった。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、水性で扱い易く、柔らかくて色鮮やかな繊維処理製品が得ら

2

れ、かつ耐水性の良いポリウレタン樹脂を主体とする繊維処理用組成物を得ることを目的として鋭意検討した結果、本発明に到達した。即ち本発明は、活性水素化合物 (a) のエチレンオキサイド (以下、EOと略記する) 及びプロピレンオキサイド (以下、POと略記する) ランダム水溶性重付加物 (A) および自己乳化型ポリウレタン水性分散液 (B) からなるポリウレタン水性分散液組成物である。

【0005】 本発明のEO及びPOのランダム水溶性重付加物 (A) における活性水素化合物 (a) としては、アルコール類、アミン類、チオール、フェノール類、及びカルボン酸類などが挙げられる。

【0006】 アルコール類としては、例えばメチルアルコール、ブチルアルコール、ステアリルアルコールなどの脂肪族飽和一価アルコール；アリルアルコールなどの脂肪族不飽和一価アルコール；シクロヘキサノールなどの脂環式一価アルコール；ベンジルアルコールなどの芳香族一価アルコール；フルフリルアルコールなどの複素環式一価アルコール；およびエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、グリセリン、ペンタエリスリトールなどの多価アルコールが挙げられる。

【0007】 アミン類としては、例えばエチルアミン、イソプロピルアミン、デシルアミンなどの脂肪族飽和第一モノアミン；ジメチルアミン、ジブチルアミンなどの脂肪族飽和第二モノアミン；アリルアミン、ジアリルアミンなどの脂肪族不飽和モノアミン；シクロヘキシルアミンなどの脂環式モノアミン；アニリン、ジフェニルアミンなどの芳香族モノアミン；およびエチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミンなどの脂肪族ポリアミン；フェニレンジアミンなどの芳香族ポリアミンが挙げられる。

【0008】 チオールとしては、例えばメチルメルカプタン、アリルメルカプタン、ベンジルメルカプタンなどが挙げられる。

【0009】 フェノール類としては、例えばフェノール、クレゾールなどの一価フェノール；カテコール、ヒドロキノンなどの多価フェノール；およびビスフェノールAなどのビスフェノール類が挙げられる。

【0010】 カルボン酸類としては、例えば酢酸、ステアリン酸、アクリル酸、オレイン酸などの飽和または不飽和モノカルボン酸；およびアジピン酸、マレイン酸などの飽和または不飽和ポリカルボン酸が挙げられる。

【0011】 これらの活性水素化合物 (a) の内で好ましいものは、一価および二価アルコールそして脂肪族飽和第一および第二モノアミンであり、特に好ましいものは、メタノール、エタノール、ブタノール、エチレングリコール、ブチレングリコール等の炭素数が4以下の一価アルコール、およびエチルアミン、ブチルアミン等の炭素数が4以下の第一モノアミンである。上記 (a) は2種以上併用してもよい。

3

【0012】本発明における(A)は、水溶性で、かつEO及びPOのランダム重付加物である必要がある。非水溶性の場合は該(A)を配合した水性分散液配合物の貯蔵安定性が悪く、分離してしまう。一方、ブロック重付加物の場合は、自己乳化型ポリウレタン水性分散液(B)中の樹脂との相溶性が悪いため、乾燥被膜からブリードし易く、良好な繊維処理品が得られない。

【0013】該(A)におけるEOとPOの比率は、重量比で通常95:5~30:70、好ましくは90:10~40:60である。EOの比率が95を超える場合は水性分散液配合物の乾燥被膜からブリードし易く、30未満では非水溶性となり、配合物の貯蔵安定性が悪くなるので好ましくない。

【0014】(A)の分子量は通常200~1,000であり、好ましくは200~800である。分子量が200未満では乾燥被膜からブリードし易く、1,000を超えると乾燥被膜が硬くなり、柔らかな風合いの繊維処理品が得られない。

【0015】(A)の製法は公知の方法で行うことができる。製法としては、例えばアルカリ触媒の存在下で前記(a)にEOとPOをランダム付加重合させる方法、あるいは予めEOとPOのランダム重付加物を作り、これとカルボン酸とを反応させてエステル化する方法などがある。

【0016】本発明における自己乳化型ポリウレタン水性分散液(B)は、分子内にイオン性基または親水性のノニオン基を導入して、乳化剤の非存在化で自己乳化されたポリウレタン水性分散液である。イオン性基としては、通常 $-COO^-$ 、 $-SO_3^-$ および $=PO_3^-$ などのアニオン基、 $=N^+$ 、 $=P^+$ および $=S^+$ 等のカチオン基が挙げられる。これらの内好ましいものは、 $-COO^-$ 、 $-SO_3^-$ および $=N^+$ のイオン基であり、特に好ましいものは $-COO^-$ である。

【0017】該(B)の製造法は特に限定されないが、例えばNCO末端のウレタンプレポリマーをアセトン/水媒体中でイオン性基を含有した多官能活性水素化合物と伸長反応させて、乳化重合する方法(例えば特公昭43-9076号公報、特公昭52-40676号公報)、イオン性基を含有するNCO末端のウレタンプレポリマーをアセトン/水媒体中で、水伸長させて乳化重合する方法(例えば特公昭58-24445号公報)などがある。

【0018】本発明において(A)と(B)中のポリウレタン樹脂分の重量比は、通常70:30~30:70であり、好ましくは60:40~35:65である。

(A)が70を超えると乾燥被膜の物性が著しく低下し、30未満では柔らかい被膜が得られない。

【0019】本発明の組成物の使用方法としては、例えば該組成物をそのまま、または水で希釈して使用することができる。繊維に処理して繊維処理品を作る場合の処理

4

方法としては、コーティング処理法および含浸処理法などがあげられる。コーティング処理法としては、グラビアコーター、ナイフコーター、ロールコーターもしくはスプレー法等により繊維に直接コーティングし(直接コーティング法)乾燥させる方法や、離型紙もしくはプラスチックフィルムなどの基体にコーティング後、繊維に転写させ(転写コーティング法)乾燥させる方法などがある。含浸処理法としては、該組成物に繊維を浸漬し直接しみ込ませた後、マングルなどで絞り、乾燥させる方法や、該組成物を上記のコーターでコーティングしながら含浸させ、乾燥する方法などがある。

【0020】繊維製品として使用する繊維は、種々のものがあげられ、例えば、合成繊維(ポリエステル、ナイロン、アクリルなど)もしくは天然繊維(綿、レーヨン、ウールなど)の織布、編布(起毛布または無起毛布)、不織布などが挙げられる。これらのうちで好ましいものは起毛布及び不織布である。特に好ましいものは不織布である。

【0021】本発明の組成物の使用にあたっては、通常使用される他の配合剤、例えば着色剤、撥水剤、帯電防止剤、必要により他の水性樹脂などを併用することが出来る。

【0022】

【実施例】以下実施例により本発明を説明するが、これに限定されるものではない。実施例中の部は重量部を、%は重量%を示す。

【0023】製造例1

温度計、攪拌機を付けた4ツロコルベンにポリメチルペンタンアジペートジオール(分子量2,000)1,000g(0.5モル)、イソホロンジイソシアネート300g(1.35モル)および2,2-ジメチロールプロピオン酸60g(0.45モル)を仕込み、窒素雰囲気下120℃で5時間反応させ、NCO末端のプレポリマーを得る。これをアセトン930gに溶解した後、トリエチルアミン80g(0.79モル)を加えて中和後、水3,500gを投入し、40℃で10時間乳化・伸長反応を行った。次いでアセトンを減圧溜去し、樹脂分固形分が32%の白色ポリウレタン水性分散液(B-1)を得た。

【0024】製造例2

温度計、攪拌機を付けた4ツロコルベンにポリエチレンブチレンアジペート(分子量2,500)1,250g(0.5モル)とエチレングリコール46.5g(0.75モル)および4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)312.5g(1.25モル)を仕込み、さらにジメチルフォルムアミド/メチルエチルケトン(70/30)混合溶媒3,755gを加えて、窒素雰囲気下60℃で15時間反応させ、樹脂分濃度が30%、粘度が40,000cps/20℃のポリウレタン樹脂溶液(B-2)を得た。

【0025】実施例1

オートクレープにイソプロピルアルコール60g(1モル)と触媒として水酸化カリウム(KOH)1.4gを仕込み、次いでEO264g(6モル)とPO232g(4モル)の混合物(EO/PO比53/47)を圧入して、130℃で6時間付加重合させ、分子量が556のEO/POランダム重付加物(A-1)を得た。次に製造例1で得た(B-1)750gに上記(A-1)250gおよび水100gを加え室温で均一に攪拌混合し、ポリウレタン水性分散液配合物(S-1)を得た。この(S-1)を四方を枠で囲んだガラス板上に流延し、室温で15時間さらに110℃で1時間乾燥して、厚さ0.2mmのポリウレタンフィルムを得、このフィルムの風合い、100%応力、ブリードを調べた。その結果を表1に示す。さらに(S-1)を同量の水で希釈し、含浸処理液とした。これに赤色の細デニールのポリエステル不織布を浸し、マングル(ピックアップ率:120%)で絞り、110℃で30分乾燥して繊維処理品(人工皮革)を作成し、その人工皮革の仕上がり風合い、色合い、摩擦堅牢性を調べた。その結果を表1に示す。

【0026】実施例2

オートクレープにエチレングリコール62g(1モル)にKOH0.9gを仕込み、EO264g(6モル)とPO348g(6モル)の混合物を圧入し、120℃で3時間付加重合させ、分子量が674のEO/POランダム重付加物(A-2)を得た。次いで製造例1で得た(B-1)800gに(A-2)200gと水100gを加え均一に混合して、ポリウレタン水性分散液配合物を得た。以下、実施例1と同様にしてポリウレタンフィルム及び人工皮革を作り、フィルムの風合い、100%応力、ブリード、及び人工皮革の仕上がり風合い、色合い、摩擦堅牢性を調べた。その結果を表1に示す。

【0027】比較例1

製造例1で得た(B-1)だけを用いて、実施例1と同様にして、ポリウレタンフィルム及び人工皮革を作成し、フィルムの風合い、100%応力、ブリード、及び人工皮革の仕上がり風合い、色合い、摩擦堅牢性を調べた。その結果を表1に示す。

【0028】比較例2

イソプロピルアルコール62g(1モル)にKOH0.7gを仕込み、PO232g(4モル)を圧入し、130℃で2時間付加重合させた。次に微量の未反応POを減圧除去した後さらにKOH0.7gを追加し、EO264g(6モル)を吹き込み、120℃で2時間付加重合させ、分子量が556のEO/POブロック重付加物(A-3)を得た。次いでこの(A-3)250gと水100gを前記(B-1)750gに加えて均一に混合し、ポリウレタン水性分散液配合物を得た。以下実施例1と同様にして、ポリウレタンフィルム及び人工皮革を作り、フィルムの風合い、100%応力、ブリード、及び人工皮革の仕上がり風合い、色合い、摩擦堅牢性を調べた。その結果を表1に示す。

【0029】比較例3

オートクレープにプロピレングリコール76g(1モル)にKOH7gを仕込み、EO3212g(73モル)とPO754g(13モル)の混合物を圧入し、130℃で10時間ランダム付加重合させ、分子量が4,042のEO/POランダム重付加物(A-4)を得た。次に(A-4)130gを製造例2で得たポリウレタン樹脂溶液(B-2)870gに加えてポリウレタン樹脂溶液配合物を得た。以下実施例1と同様の操作を行い、ポリウレタンフィルム及び人工皮革を作り、フィルムの風合い、100%応力、ブリード、及び人工皮革の仕上がり風合い、色合い、摩擦堅牢性を調べた。その結果を表1に示す。

【0030】

【表1】

7		8				
		実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3
A-1		25部	-	-	-	-
A-2		-	20部	-	-	-
A-3		-	-	-	25部	-
A-4		-	-	-	-	13部
B-1		75部	80部	100部	75部	-
B-2		-	-	-	-	87部
A:Bの樹脂分比		51:49	44:56	0:100	51:49	33:67
ポリウレタンフィルムの評価						
ブリード *1		無し	無し	無し	有り	無し
風合い *2		柔らかい	柔らかい	硬い	硬い	柔らかい
100%応力 (Kg/cm ²) *3		4	6	24	21	6
繊維処理品 (人工皮革) の評価						
風合い *2		柔らかい	柔らかい	硬い	硬い	柔らかい
カンチレバー柔軟度 (mm) *4		49	49	90	85	50
色合い *5		鮮やか	鮮やか	鮮やか	鮮やか	くすみ
摩擦堅牢性 *6		4級	4級	4級	3級	2級

*1: 作成したポリウレタンフィルムを室温で3日放置後、フィルム表面の浮遊物の有無を目視および指触により判定

*2: 手触り評価

*3: JIS K-6301-1975 引張試験 (30号ダンベル使用)

*4: JIS L-1096-1979 剛軟性 A法 (45°カンチレバー法)

*5: 目視評価

*6: JIS L-0849-1971 学振形摩擦試験機200g×100回汚染用グレースケール (1~

5級)にて判定

【0031】

【発明の効果】本発明のポリウレタン水性分散組成物は、従来にない非常に柔らかくてブリードのない乾燥被膜を与え、繊維に処理すると非常に柔らかい繊細な風合いの繊維処理品に仕上がる。また繊維からの染料落ちがなく、色鮮やかなものが得られ、人工皮革、合成皮革、帽子、ワイピングクロス、カーシートなどの一般繊維処理品のほか、接着剤、毛皮のバインダーなど広範な用途に適用可能である

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.